

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-097466

(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/64
C09K 11/80

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 2000-287075

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.2000

(72)Inventor : MATSUDA KOHEI

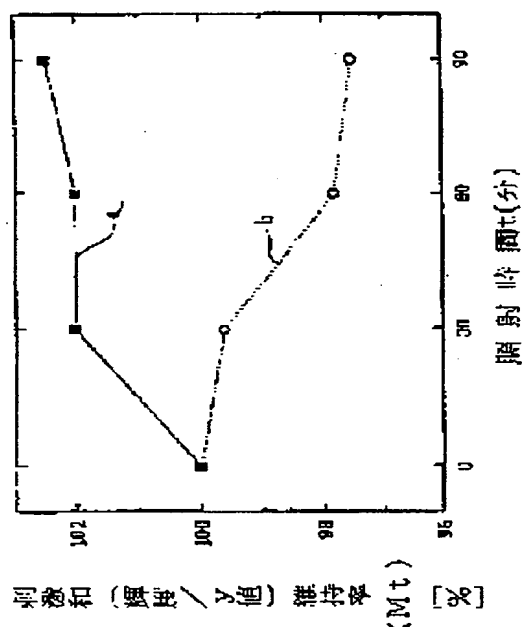
OTO AKIHIRO

HISAMUNE TAKAYUKI

(54) ALUMINATE PHOSPHOR, PHOSPHOR PASTE COMPOSITION AND LIGHT-EMITTING DEVICE BY VACUUM ULTRAVIOLET EXCITATION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aluminate phosphor with reduced deterioration of the light-emitting luminance which can be applied to a light-emitting device by vacuum ultraviolet excitation and its phosphor paste composition, and to provide a light-emitting device by vacuum ultraviolet excitation having a fluorescent film obtained by using them.

SOLUTION: The aluminate phosphor comprises (1) at least one alkaline earth metal to be selected from the group consisting of Ba, Sr, and Ca, (2) Eu or Eu and Mn, (3) a divalent metallic element of Mg and/or Zn, (4) Al element, and (5) at least one metallic element to be selected from the group consisting of Na, K, Pb, Y, and Gd.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-97466

(P2002-97466A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 K 11/64	CPM	C 0 9 K 11/64	CPM 4 H 0 0 1
11/80	CPM	11/80	CPM

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-287075(P2000-287075)

(22) 出願日 平成12年9月21日(2000.9.21)

(71) 出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社

神奈川県小田原市成田1060番地

(72) 発明者 松田 康平

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

(72) 発明者 大戸 章裕

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

(74) 代理人 100072844

弁理士 萩原 亮一 (外2名)

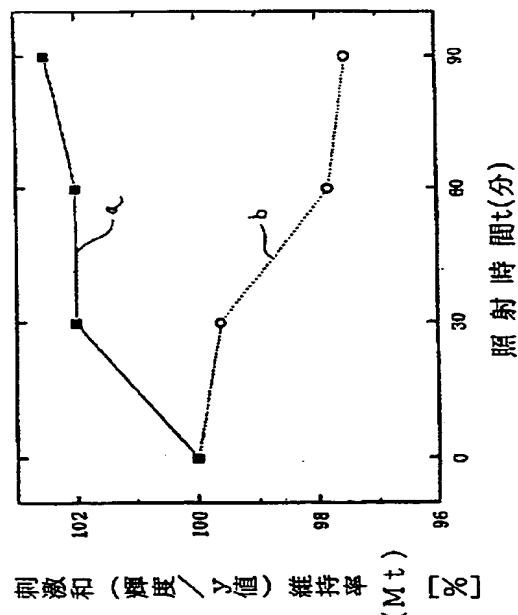
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミン酸塩蛍光体、蛍光体ペースト組成物及び真空紫外線励起発光装置

(57) 【要約】

【課題】 真空紫外線励起発光装置に適用できる、発光輝度の劣化の少ないアルミン酸塩蛍光体、蛍光体ペースト組成物、及びこれらを用いた蛍光膜を備えた真空紫外線励起発光装置を提供しようとするものである。

【解決手段】 ①Ba、Sr及びCaからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属と、②Eu、又は、Eu及びMnと、③Mg及び/又はZnの2価金属元素と、④Al元素と、⑤Na、K、Pb、Y及びGdの群から選択される少なくとも1種の金属元素とを含有するアルミン酸塩蛍光体である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ba、Sr及びCaからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属と、Eu、又は、Eu及びMnと、Mg及び／又はZnの2価金属元素と、Al元素と、Na、K、Pb、Y及びGdの群から選択される少なくとも1種の金属元素とを含有することを特徴とするアルミン酸塩蛍光体。

【請求項2】 下記一般式で表されることを特徴とする請求項1記載のアルミン酸塩蛍光体。
$$a(M^{1+}_{1-x}M^{2+}_x)_2 \cdot b(M^{1+}_{1-y}M^{2+}_y) \cdot cAl \cdot O$$

（但し、式中、 M^1 はBa、Sr及びCaからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属を表し、 M^2 はNa、K、Pb、Y及びGdからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 M^3 はMg及び／又はZnの2価金属元素を表し、かつ、 x 、 y 、 z 、 a 及び b は、それぞれ

$$0 < x < 1、$$

$$0 < y < 1、$$

$$0 \leq z < 1、$$

$$0 < x + y < 1、$$

$$0.9 < a < 1.1、$$

$$0 < b < 2、$$

$$\text{及び、} 9 < c < 11$$

なる条件を満たす数を表す)

【請求項3】 前記一般式において、 M^2 がNa、K、Y及びGdの少なくとも1種の元素であり、前記 x 、 y 、 z 、 a 及び b がそれぞれ

$$0.01 \leq x \leq 0.4、$$

$$0.05 \leq y \leq 0.5、$$

$$0 \leq z < 0.2、$$

$$0.9 < a < 1.1、$$

$$0 < b < 2、$$

$$\text{及び、} 9 < c < 11$$

なる条件を満たす数であることを特徴とする請求項2記載のアルミン酸塩蛍光体。

【請求項4】 前記一般式において、 M^2 がPbであり、前記 x 、 y 、 z 、 a 及び b がそれぞれ

$$0.001 \leq x \leq 0.4、$$

$$0.05 \leq y \leq 0.5、$$

$$0 \leq z < 0.2、$$

$$0.9 < a < 1.1、$$

$$0 < b < 2、$$

$$\text{及び、} 9 < c < 11$$

なる条件を満たす数であることを特徴とする上記請求項2記載のアルミン酸塩蛍光体。

【請求項5】 アルミン酸塩蛍光体を有機バインダー樹脂溶液中に分散させてなる蛍光体ペースト組成物において、請求項1～4のいずれか1項に記載のアルミン酸塩蛍光体を使用することを特徴とする蛍光体ペースト組成物。

【請求項6】 外囲器の内部に蛍光膜及び放電手段を設け、該外囲器の内部に希ガスを封入して発生する真空紫外線で上記蛍光膜を励起して発光させる真空紫外線励起発光装置において、上記蛍光膜が、請求項1～4のいずれか1項に記載のアルミン酸塩蛍光体を含有することを特徴とする真空紫外線励起発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、波長が200nm以下の真空紫外線による励起によって青色ないし青緑色に発光するアルミン酸塩蛍光体、該蛍光体を含有する蛍光体ペースト組成物、及びこれを用いた蛍光膜を具備した真空紫外線励起発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ガラス等の光透過性の外囲器の内部に蛍光膜を設け、Ar、Xe、Ne、He等の希ガスを封入し、その希ガスの放電によって放射される真空紫外線により蛍光膜の蛍光体を励起して発光させる真空紫外線励起発光装置（以下、「VUV発光装置」という）の開発が盛んに行われている。

【0003】VUV発光装置の代表例としては、画像や文字を表示するプラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」という）やスキャナーの読みとり用の光源等に使われる希ガスランプがある。

【0004】PDPはガラス等の平板状の前面板と背面板を対向配置し、前面板には表示用電極を設け両者の間に一定の間隔の放電空間を区画する隔壁を設け、前面板、背面板及び隔壁によって囲まれた凹部に蛍光体層を設け、前面板と背面板の周囲を封止して外囲器を形成し、その内部を排気して希ガスを封入したものである。前記電極に電気エネルギーを印加して希ガスを放電させ、発生した真空紫外線で蛍光体を励起して可視光を発生させるようにしたものである。このとき、発光色の異なる複数の蛍光体層を有する凹部を平面上に二次元的に配列することにより、フルカラーの表示を行うことができる。

【0005】また、希ガスランプは、細管の内壁に真空紫外線励起により発光する真空紫外線用蛍光体（以下、「VUV用蛍光体」という）からなる蛍光膜を形成し両端を封止し、内部にXe、He—Ne等の希ガスを封入したものであり、細管の両端もしくは管壁を挟んで管の内と外に設けた電極から電気エネルギーを印加して、希ガスの放電により発生した真空紫外線で蛍光膜中の蛍光体を励起して可視光を発生させるものである。

【0006】これらのVUV発光装置のうちPDPの蛍光膜は、VUV用蛍光体と、エチルセルローズ等の樹脂を溶解したブチルカルビトール、テルピネオールなどの有機樹脂溶液とを混練してペースト化し、これをスクリーン印刷法などによりセル内の所定の場所に塗布し、乾燥した後、最後に300～550℃の温度でベーキング

して有機物成分を取り除いて蛍光膜を得る。

【0007】また、希ガスランプの蛍光膜は、ニトロセルロースなどの樹脂を含有する酢酸ブチルなどの有機溶媒中に、VUV用蛍光体を懸濁させて蛍光体スラリーを調製し、これを細管内壁に塗布し、乾燥した後、400～600℃の温度でベーキングして蛍光膜を形成する。

【0008】これらの蛍光膜の形成に際しては、蛍光体塗布膜中の有機物成分を除去するために塗布膜をベーキング処理する必要がある。このベーキング処理では、蛍光体が加熱されて劣化が進行し、発光輝度が低下する。このベーキングによる輝度劣化の程度は、蛍光体の種類によりある程度異なり、VUV発光装置の青色ないし青緑色発光蛍光体として高輝度の発光特性を有する、BaMgAl₁₀O₁₇:Euや(Ba, Sr)MgAl₁₀O₁₇:Eu, Mn等のEuを付活剤として含むアルミン酸塩系蛍光体は、成膜工程のベーキングで輝度劣化する程度が大きく、その改善が求められていた。更にまた、アルミン酸塩系蛍光体は真空紫外線の照射を受けた際の輝度劣化も大きく、その改善も求められていた。

【0009】

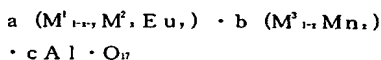
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解消し、VUV発光装置に適用することのできる、発光輝度の劣化の少ないアルミン酸塩系蛍光体、蛍光体ペースト組成物、及びこれらを用いた蛍光膜を備えたVUV発光装置を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、BaMgAl₁₀O₁₇:Euや(Ba, Sr)MgAl₁₀O₁₇:Eu, Mn等のEu付活剤、Eu, Mn共付活剤を用いたアルミン酸塩系蛍光体について詳細に検討した結果、アルミン酸塩系蛍光体に特定の金属元素を含有させることにより、蛍光膜形成時のベーキング工程における輝度劣化を抑制でき、これらのアルミン酸塩系蛍光体が本来有する高輝度の青色ないし青緑色発光を維持できることを見出し、高輝度のVUV発光装置の提供を可能にした。即ち、本発明の構成は以下の通りである。

【0011】(1) Ba, Sr及びCaからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属と、Eu、又は、Eu及びMnと、Mg及び/又はZnの2価金属元素と、Al元素と、Na, K, Pb, Y及びGdの群から選択される少なくとも1種の金属元素とを含有することを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体。

【0012】(2) 下記一般式で表されることを特徴とする上記(1)記載のアルミン酸塩系蛍光体。



(但し、式中、M¹⁺はBa, Sr及びCaからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を表し、M²⁺はNa, K, Pb, Y及びGdからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を表し、M³⁺は

Mg及び/又はZnの2価金属元素を表し、かつ、x, y, z, a及びbは、それぞれ0<x<1, 0<y<1, 0≤z<1, 0<x+y<1, 0.9<a<1.1, 0<b<2、及び、9<c<11なる条件を満たす数を表す)

【0013】(3) 前記一般式において、M²⁺がNa, K, Y及びGdの少なくとも1種の元素であり、前記x, y, z, a及びbがそれぞれ0.01≤x≤0.4, 0.05≤y≤0.5, 0≤z<0.2, 0.9<a<1.1, 0<b<2、及び、9<c<11なる条件を満たす数であることを特徴とする上記(2)記載のアルミン酸塩系蛍光体。

(4) 前記一般式において、M²⁺がKであることを特徴とする前記(3)記載のアルミン酸塩系蛍光体。

【0014】(5) 前記一般式において、M²⁺がPbであり、前記x, y, z, a及びbがそれぞれ0.001≤x≤0.4, 0.05≤y≤0.5, 0≤z<0.2, 0.9<a<1.1, 0<b<2、及び、9<c<11なる条件を満たす数であることを特徴とする上記(2)記載のアルミン酸塩系蛍光体。

(6) 前記一般式において、zがz=0なる条件を満たすことを特徴とする前記(1)～(5)のいずれか1つに記載のアルミン酸塩系蛍光体。

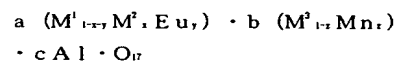
【0015】(7) アルミン酸塩系蛍光体を有機バインダー樹脂溶液中に分散させてなる蛍光体ペースト組成物において、前記(1)～(6)のいずれか1つに記載のアルミン酸塩系蛍光体を使用することを特徴とする蛍光体ペースト組成物。

(8) 外囲器の内部に蛍光膜及び放電手段を設け、該外囲器の内部に希ガスを封入して発生する真空紫外線で上記蛍光膜を励起して発光させる真空紫外線励起発光装置において、上記蛍光膜が、前記(1)～(7)のいずれか1つに記載のアルミン酸塩系蛍光体を含有することを特徴とする真空紫外線励起発光装置。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のアルミン酸塩系蛍光体は、Eu付活、又はEuとMnで共付活した従来の2価金属アルミン酸塩系蛍光体に対して、蛍光体原料の一つとしてNa, K, Pb, Y及びGdの少なくとも1種の金属元素の化合物を添加して焼成することにより、成膜工程における発光輝度の低下の抑制に成功したものである。

【0017】本発明のアルミン酸塩系蛍光体は、次の一般式で表すことができる。



即ち、M¹⁺はBa, Sr及びCaからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を表し、M²⁺はNa, K, Pb, Y及びGdからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を表し、M³⁺はMg及び/又はZnの2価金属元素を表し、M¹⁺, M²⁺, M³⁺,

Al、Eu及びMnの蛍光体原料としては、上記金属元素の酸化物、並びに、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、塩化物など、焼成過程で上記金属元素の酸化物を生成する上記元素の化合物を使用することができる。

【0018】上記一般式において、 x 、 y 、 z 、 a 及び b は、それぞれ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ 、 $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b < 2$ 、及び、 $9 < c < 11$ なる条件を満たすときに、本発明で意図する発光輝度の蛍光体を提供することができる。

【0019】本発明のアルミン酸塩蛍光体のより好ましい態様は、上記一般式において M^2 がNa、K、Y及びGdの少なくとも1種の金属元素であるときには、前記 x 、 y 、 z 、 a 及び b がそれぞれ $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$ 、 $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b < 2$ 、及び、 $9 < c < 11$ なる条件を満たすときであり、また、 M^2 がPbであるときには、前記 x 、 y 、 z 、 a 及び b がそれぞれ $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$ 、 $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b < 2$ 、及び、 $9 < c < 11$ なる条件を満たすときに、より優れた発光輝度を得ることができる。

【0020】また、本発明のアルミン酸塩蛍光体の粉体特性からみたより好ましい態様は、上記一般式において M^2 がNa又はKであるときに、 a 値及び b 値がそれぞれ $a = 1$ 、 $b = 1 - x$ 及び、 $c = 10 + x$ の関係を有し、 M^2 がPbであるときに、 a 及び b がそれぞれ $a = 1$ 、 $b = 1$ 及び、 $c = 10$ の関係を有し、また、 M^2 がY及びGdであるときには、 a 及び b がそれぞれ $a = 1$ 、 $b = 1 + x$ 及び、 $c = 10 - x$ の関係を有するように蛍光体原料を調合すると、蛍光体結晶を構成する各元素の電荷が補償されて結晶構造が安定化され、粉体特性の安定した蛍光体を得られるのでより好ましい。

【0021】上記の化合物を所定量秤取し、十分に混合して蛍光体原料混合物を調製し、これをボールミル、ミキサーミルなどの固体混合機中で混合する。その際、これらの固体原料に水やアルコールなどの有機溶剤を添加し混練してから脱水、乾燥する湿式混合法で調製してもよい。また、付活剤となるEuやMnの化合物は別途水や鉱酸等に溶解し、この溶液の所定量を母体構成原料である、他の固体原料中に添加して十分に混合し、乾燥して調製してもよい。

【0022】このように調製した蛍光体原料混合物をアルミナ坩堝などの耐熱容器に充填して、水素ガス含有の窒素ガス、二硫化炭素ガスなどの還元性ガスを通気する還元性雰囲気中で $1200 \sim 1700^\circ\text{C}$ の温度で2～40時間かけて焼成する。その焼成物を水洗、乾燥し、篩いにかけて分散処理と粒子径の調整を行って蛍光体を得る。原料混合物中には、予め弗化アルミニウム、弗化バリウムなどのフッ化物をはじめとするフラックスを混合し焼成してもよい。また、焼成は必ずしも1回で終える

必要はなく、1度焼成を終えた焼成物を粉砕し、これを繰り返し数回焼成してもよい。このように焼成を繰り返すときには、焼成操作の少なくとも1度は還元性雰囲気中において焼成する必要がある。

【0023】本発明の蛍光体ペースト組成物は、上記の蛍光体を用いる以外は従来の蛍光体ペースト組成物と同様にして製造される。即ち、バインダー樹脂を溶剤中に溶解させた有機バインダー樹脂溶液中に上記の蛍光体を分散させ、十分に混練することによって得る。

【0024】その際の、アルミン酸塩蛍光体の配合量は、アルミン酸塩蛍光体ペースト組成物全体に対して、5～80重量%、好ましくは20～60重量%の範囲が適当である。また、バインダーの配合量としてはおよそ4～80重量%、好ましくは8～50重量%の範囲が適当である。さらに、ペースト組成物の粘度を所望の範囲に保つため、10～90重量%の溶剤を添加する。

【0025】本発明の蛍光体ペースト組成物を調製するためのバインダー樹脂としては、エチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルブチラール、ポリエチレンオキサイド、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が用いられる。

【0026】これらのバインダー樹脂を溶解させる溶剤としては、水、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、酢酸エチル、ブチルカルビトールアセート、テルピネオール、酢酸ブチル、ブチルカルビトールなどが使用される。

【0027】図1は、従来のアルミン酸塩蛍光体である $(Ba_{a_0}Eu_{a_1})MgAl_{10}O_{17}$ 蛍光体のBaの一部を M^2 金属元素で置換した $a(Ba_{a_0}M^2Eu_{a_1}) \cdot bMg \cdot cAl \cdot O_{17}$ 蛍光体からなる蛍光膜の刺激和(輝度/y値)とその蛍光膜中の蛍光体が含有する M^2 金属元素の含有量(置換量)との相関を例示したグラフである。青色蛍光体及び青色発光の蛍光膜の発光輝度は、その発光色度点のy値に比例して大きく変わるところから、発光色(色度)のy値が異なる蛍光体間の発光輝度を比較する簡便な方法として、その輝度を発光色(色度)のy値で割った値(輝度/y値)である刺激和(以下、この輝度/y値を刺激和という)で比較した。図1において縦軸は各蛍光膜の刺激和(輝度/y値)を、従来のアルミン酸塩蛍光体である $(Ba_{a_0}Eu_{a_1})MgAl_{10}O_{17}$ 蛍光体(M^2 金属元素不含)からなる蛍光膜の刺激和(輝度/y値)に対する相対値(百分率)で表した値であり、横軸は各蛍光膜中の蛍光体が含有する M^2 金属元素の含有量をモル数で示したものである。また、曲線aは M^2 金属元素がY、曲線bは M^2 金属元素がKの場合の例を示したものである。

【0028】なお、上記の蛍光膜は、30重量部のアルミン酸塩蛍光体と70重量部のバインダー樹脂溶液とを

混合し混練して製造した蛍光体ペースト組成物を、ガラス板上に $100\mu\text{m}$ の厚さで塗布して 80°C で50分乾燥し、さらに空気中において 500°C で30分間ベーキングしたものである。各蛍光膜は 146nm の真空紫外線を照射して発光させ、発光輝度を求めたものである。

【0029】図2は、各蛍光体ペースト組成物のベーキング後における刺激和（輝度／ y 値）の維持率（以下、「刺激和維持率 M_s 」）ということにする）と該ペースト組成物中の蛍光体が含有する M^2 金属元素の含有量との相関を例示したグラフである。図2において、縦軸は刺激和維持率 M_s であり、この値は蛍光体粉体の刺激和（輝度／ y 値）に対するその蛍光体粉体を用いたペースト組成物をベーキング処理して形成された蛍光膜の刺激和（輝度／ y 値）を百分率で表した値であり、この値（刺激和維持率 M_s ）が大きいくほど、蛍光体粉末をペースト化し、これを塗布、ベーキング処理した後の発光輝度の低下がより少ないことを意味する。また、図2の横軸は各蛍光体粉体中に含有される M^2 金属元素の含有量をモル数で示したものである。また、曲線aは M^2 金属元素がY、曲線bは M^2 金属元素がKの場合の例を示したものである。

【0030】なお、図2中のRは、従来の $(\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の蛍光膜の刺激和維持率（ M_s ）である。

【0031】図1及び図2から分かるように、従来のアルミン酸塩蛍光体の母体結晶中にY（曲線a）又はK（曲線b）を含有させた蛍光体は、Y又はKの含有量が0.4モル以下では、従来のアルミン酸塩蛍光体に比べて（輝度／ y ）値が高く、かつ、ベーキングによる輝度劣化を大幅に抑制することができ、刺激和維持率 M_s を高くすることができた。Y又はKの含有量が0.1モルより少ないと、従来のアルミン酸塩蛍光体に比べて蛍光膜とした時の（輝度／ y ）値には大差がなく、かつ、ベーキングによる輝度劣化も大差なく、YやKの添加効果がほとんど認められない。

【0032】なお、図1及び図2は、 M^2 金属元素がY及びKの場合について示したが、 M^2 金属元素がNaやGdの場合にも、Y及びKの場合と同様に（ y ／輝度）及び刺激和維持率 M_s が高いことを確認している。ただし、 M^2 金属元素がPbの場合は、Pbの含有量（ x 値）が0.001以上であれば、上記の効果を奏することを確認している。

【0033】したがって、本発明のアルミン酸塩蛍光体において、ベーキング処理を経て作製された蛍光膜の発光輝度及び蛍光体粉末に対する輝度の維持の観点から、使用されるアルミン酸塩蛍光体中に含有させる M^2 金属元素の含有量（ x 値）は、 M^2 がNa、K、Y、Gd等の金属元素である場合には、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ であり、また M^2 がPbである場合は、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ とするのが好ましい。

【0034】また、 y 及び z については、従来のアルミン酸塩蛍光体の場合と同様に、得られる蛍光体の発光輝度の点から $0.05 \leq y \leq 0.5$ 及び $0 \leq z < 0.2$ とするのがより好ましい。

【0035】また、アルミン酸塩蛍光体は真空紫外線を継続して照射し続けると、徐々に発光輝度の低下を来すが、本発明のアルミン酸塩蛍光体の中、Ba等のアルカリ土類金属の一部をKで置換することにより、真空紫外線の継続照射による輝度低下を著しく抑制することができるようになった。

【0036】図3は、真空紫外線の照射時間と蛍光膜の刺激和（輝度／ y 値）の維持率 M_t との関係を例示したグラフである。蛍光膜は $0.92(\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{K}_{0.05})\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{10.2}\text{O}_{17}$ で表される本発明のアルミン酸塩蛍光体と、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ で表される従来のアルミン酸塩蛍光体の、厚さ $100\mu\text{m}$ の塗膜を 80°C で50分乾燥し、空気中で 500°C で30分間ベーキングしたもので、その蛍光膜に 146nm の真空紫外線を継続照射して発光させ、照射時間の経過とともに変化する（輝度／ y ）値を求めた。

【0037】縦軸の刺激和の維持率 M_t は、その蛍光膜に真空紫外線を継続して時間 t の間照射した時の時点での刺激和である（輝度／ y 値） t を、照射開始直後における刺激和である（輝度／ y 値） 0 に対する百分率

$\{(\text{輝度}/y)_t / (\text{輝度}/y)_0\} \times 100$ で示したものであり、横軸は真空紫外線の照射時間 t （照射し続けた時間）である。図3の曲線aは本発明のアルミン酸塩蛍光体からなる蛍光膜について、曲線bは従来のアルミン酸塩蛍光体からなる蛍光膜についてのものである。

【0038】図3から明らかなように、従来のアルミン酸塩蛍光体の蛍光膜（曲線b）は、真空紫外線の照射を続けると、刺激和維持率 M_t $\{(\text{輝度}/y)_t / (\text{輝度}/y)_0\} \times 100$ が次第に低下してゆくのにに対し、本発明のアルミン酸塩蛍光体の蛍光膜（曲線a）は90分間連続照射すると、照射の継続につれて刺激和維持率 M_t は低下しないでむしろ増大している。この傾向は、アルミン酸塩蛍光体にKを含有させた場合においてのみ確認された。

【0039】このように、本発明のアルミン酸塩蛍光体、特にKを含有させた蛍光体は、蛍光膜作製時のベーキング処理による刺激和の低下を抑制する効果が得られ、加えて、耐真空紫外線性が特に強いことが分かった。

【0040】本発明のアルミン酸塩蛍光体は、VUV発光装置の一つであるPDPとして使用する場合、蛍光体ペースト組成物をセルに厚膜印刷などで塗布し、これをベーキングしてセル内に蛍光膜を形成した後、希ガスを数万～数10万Pa封入して、画像や文字の表示のためのディスプレイなどに使用される。また、これを希ガスランプとして使用する場合には、蛍光体を結着剤と共に

ニトロセルロースなどを含む酢酸ブチルなどの有機系溶剤や、ポリエチレンオキサイドなどを含む水に懸濁させて蛍光体スラリーを調製し、流し塗り法等によってガラス細管内壁に塗布し、ベーキングした後、その両端もしくは管壁を挟んで管の内外部に電極を付設し、内部を排気し少量のアルゴンなどの希ガスを封入して照明などの用途に供される。

【実施例1】

Na₂CO₃
BaCO₃
Eu₂O₃
Al₂O₃
MgCO₃
AlF₃

上記の蛍光体原料を十分に混合した後、アルミナ坩堝に充填し、還元性の雰囲気を保持しながら、最高温度を1450℃に設定した電気炉で、昇降温時間を含めて25時間焼成した。焼成物をボールミルで分散処理し、水洗し、乾燥した後、篩を通して、実施例1のアルミン酸塩蛍光体を製造した。この蛍光体は化学分析の結果、組成式が0.94(Ba_{0.94}Eu_{0.06}Na_{0.01})Mg_{0.99}Al_{1.02}O₁₇であることが分かる。

【0043】次に、この蛍光体30重量部を、エチルセ

【比較例1】

BaCO₃
Eu₂O₃
Al₂O₃
MgCO₃
AlF₃

上記の蛍光体原料を用いた以外は実施例1と同様にして比較例1のアルミン酸塩蛍光体、蛍光体ペースト組成物、及び蛍光膜を製造した。この蛍光体は化学分析の結果、組成式がBa_{0.99}Eu_{0.01}MgAl_{1.00}O₁₇であることが分かる。

【0045】（実施例1及び比較例2の評価）実施例1及び比較例1の蛍光体粉末並びに蛍光膜に146nmの真空紫外線を照射して発光させ、輝度計（TOPCOM社製—BM5A型）を用いてそれぞれの発光輝度及び発光色（発光色度点）を測定して、それぞれの刺激和（輝度/y値）及びベーキング輝度効率維持率M_hを求めた。

【0046】実施例1の蛍光膜の（輝度/y）値は比較例1のものに比べて118%と高い値を示した。また、蛍光膜の刺激和維持率M_hは、比較例1が66.3%であるのに対し、実施例1は81.5%と高い値を示し

【0041】このようにして得たアルミン酸塩蛍光体の蛍光膜は、その製造過程でベーキング処理を受けても、熱による蛍光膜の発光効率の低下を抑制することができ、高効率の発光を呈するVUV発光装置を提供することができる。

【0042】

【実施例】

0.1125 モル
0.675 モル
0.05 モル
5.1125 モル
0.775 モル
0.01 モル

ルロース、ブチルカルビトール及びブチルカルビトールアセテートの混合溶液70重量部中に加えて混練し、実施例1の蛍光体ペースト組成物を製造した。この蛍光体ペースト組成物をバーコーターを用いてガラス板上に500μmの厚さで塗布し、80℃で50分間乾燥した後、さらに空気中で500℃で30分間焼成することによってベーキングし、実施例1の蛍光膜を得た。

【0044】

0.90 モル
0.05 モル
5.00 モル
1.00 モル
0.01 モル

た。このように、従来のアルミン酸塩蛍光体である比較例1に比べて、実施例1の蛍光体は（輝度/y）値も、刺激和維持率M_hも共に優れていることが分かる。

【0047】【実施例2～5】表1に示す蛍光体原料を用い、実施例1と同様にして、表2に示す組成を有する実施例2～5のアルミン酸塩蛍光体、蛍光体ペースト組成物及び蛍光膜を製造した。蛍光体組成の確認は実施例1と同様に化学分析によった。次に、実施例2～5の蛍光膜に146nmの真空紫外線を照射して発光させ、各蛍光膜の（輝度/y値）及び刺激和維持率M_hを求めて表2に示した。表2からわかるように、実施例2～5の蛍光膜は、従来のアルミン酸塩蛍光体である比較例1の蛍光膜に比べて（輝度/y値）も、刺激和維持率も共に優れていることが分かる。

【0048】

【表1】

	BaCO ₃ (モル)	Eu ₂ O ₃ (モル)	MgCO ₃ (モル)	Al ₂ O ₃ (モル)	AlF ₃ (モル)	K ₂ CO ₃ (モル)
実施例2	0.81	0.05	0.91	5.045	0.01	0.045
実施例3	0.75	0.05	0.85	5.075	0.01	0.075
実施例4	0.675	0.05	0.775	5.1125	0.01	0.1125
実施例5	0.60	0.05	0.70	5.150	0.01	0.150
比較例1	0.90	0.05	1.00	5.000	0.01	0

【0049】

【表2】

	蛍光体組成式	(輝度/y) (%)	刺激和維持率 M ₀ (%)
実施例2	0.99(Ba _{0.83} Eu _{0.1} K _{0.07})Mg _{0.89} Al _{10.11} O ₁₇	112	73.2
実施例3	0.98(Ba _{0.78} Eu _{0.1} K _{0.12})Mg _{0.82} Al _{10.17} O ₁₇	117	78.4
実施例4	0.95(Ba _{0.74} Eu _{0.1} K _{0.16})Mg _{0.78} Al _{10.23} O ₁₇	117	75.8
実施例5	0.97(Ba _{0.69} Eu _{0.1} K _{0.27})Mg _{0.89} Al _{10.31} O ₁₇	122	79.2
比較例1	Ba _{0.80} Eu _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇	100	66.3

【0050】

【実施例6】

(PbCO ₃) ₂ ・Pb(OH) ₂	0.03	モル
BaCO ₃	0.81	モル
Eu ₂ O ₃	0.05	モル
Al ₂ O ₃	5.00	モル
MgCO ₃	1.00	モル
AlF ₃	0.004	モル

上記の蛍光体原料を用いた以外は実施例1と同様にして実施例6のアルミン酸塩蛍光体、蛍光体ペースト組成物、及び蛍光膜を製造した。この蛍光体は化学分析の結果、組成式が0.96(Ba_{0.80}Eu_{0.1}Pb_{0.04})Mg_{1.05}Al_{10.05}O₁₇であることが分かった。

【0051】次に、実施例6の蛍光膜に146nmの真空紫外線を照射して蛍光膜の(輝度/y値)及び刺激和維持率M₀を求めた。その結果、実施例6の蛍光膜の(輝度/y値)は104%であり、また、刺激和維持率M₀は90.0%と、従来のアルミン酸塩蛍光体である比較例1の刺激和維持率M₀66.3%の蛍光膜に比べて(輝度/y値)も、刺激和維持率M₀も共に優れていることが分かった。

【0052】【実施例7～11】表3に示す蛍光体原料

を用い、実施例1と同様にして、表4に示す組成を有する実施例7～11のアルミン酸塩蛍光体、蛍光体ペースト組成物及び蛍光膜を製造した。蛍光体組成の確認は実施例1と同様に化学分析によった。次に、実施例7～11の蛍光膜に146nmの真空紫外線を照射して発光させ、各蛍光膜の(輝度/y)値及び刺激和維持率M₀を求めて表4に示した。表4からわかるように、Y元素の含有量xが0.05～0.29の実施例7～11の蛍光膜が、xが0である比較例1の蛍光膜に比べて(輝度/y)値も、刺激和維持率M₀も共に優れていることが分かる。

【0053】

【表3】

	BaCO ₃ (モル)	Eu ₂ O ₃ (モル)	MgCO ₃ (モル)	Al ₂ O ₃ (モル)	AlF ₃ (モル)	Y ₂ O ₃ (モル)
実施例7	0.85	0.05	1.05	4.975	0.004	0.025
実施例8	0.81	0.05	1.09	4.955	0.004	0.045
実施例9	0.75	0.05	1.15	4.925	0.004	0.750
実施例10	0.675	0.05	1.225	4.8875	0.004	0.1125
実施例11	0.60	0.05	1.30	4.850	0.004	0.150

【0054】

【表4】

	蛍光体組成式	(輝度/y) (%)	刺激和維持率 M _b (%)
実施例7	1.03 (Ba _{0.85} Eu _{0.05} Y _{0.05}) Mg _{1.01} Al _{9.98} O ₁₇	113	83.5
実施例8	1.05 (Ba _{0.83} Eu _{0.05} Y _{0.08}) Mg _{1.13} Al _{9.83} O ₁₇	115	87.4
実施例9	1.03 (Ba _{0.75} Eu _{0.05} Y _{0.15}) Mg _{1.11} Al _{9.86} O ₁₇	119	93.2
実施例10	1.03 (Ba _{0.65} Eu _{0.1} Y _{0.21}) Mg _{1.22} Al _{9.76} O ₁₇	114	93.5
実施例11	1.01 (Ba _{0.62} Eu _{0.05} Y _{0.29}) Mg _{1.28} Al _{9.72} O ₁₇	107	94.4

【0055】

【実施例12】

Gd ₂ O ₃	0.045	モル
BaCO ₃	0.81	モル
Eu ₂ O ₃	0.05	モル
Al ₂ O ₃	4.955	モル
MgCO ₃	1.09	モル
AlF ₃	0.004	モル

上記の蛍光体原料を用いた以外は実施例1と同様にして実施例12のアルミン酸塩蛍光体、蛍光体ペースト組成物、及び蛍光膜を製造した。この蛍光体は化学分析の結果、組成式が1.04 (Ba_{0.83}Eu_{0.1}Gd_{0.05}) Mg_{1.11}Al_{9.86}O₁₇であることが分かる。

【0056】次に、実施例12の蛍光膜に146nmの真空紫外線を照射して蛍光膜の(輝度/y値)及び刺激和維持率M_bを求めた。その結果、実施例12の蛍光膜の(輝度/y値)は比較例1の(輝度/y値)'に比べて122%であり、また、刺激和維持率M_bは87.7%と、従来のアルミン酸塩蛍光体である比較例1の刺激和維持率M_b66.3%の蛍光膜に比べて(輝度/y値)も、刺激和維持率M_bも共に優れていることが分かる。

【0057】【実施例13、比較例2】表5を示す蛍光体原料を用い、実施例1と同様にして表6に示す組成を有する実施例13及び比較例2のアルミン酸塩蛍光体、

蛍光体ペースト組成物及び蛍光膜を製造した。蛍光体組成の確認は実施例1と同様に化学分析によった。

【0058】次に、実施例13の蛍光膜に146nmの真空紫外線を継続して照射して発光させ、逐次、発光輝度と発光色(色度座標)を測定して刺激和(輝度/y値)を求め、経時的な刺激和の維持率(M_b)を算出して表6に示した。なお、表6に示した刺激和の維持率(M_b)は、真空紫外線を90分間連続して照射した後の各蛍光膜の(輝度/y値)₉₀を、真空紫外線の照射開始直後における(輝度/y値)₀に対する百分率{(輝度/y値)₉₀/(輝度/y値)₀}として求めたものである。表6から分かるように、実施例13の蛍光膜は、従来のアルミン酸塩蛍光体からなる比較例2の蛍光膜に比べ、刺激和の維持率M_bが高く、真空紫外線の連続照射に対して、発光輝度の低下が少ないこと分かる。

【0059】

【表5】

	BaCO ₃ (モル)	Eu ₂ O ₃ (モル)	MgCO ₃ (モル)	Al ₂ O ₃ (モル)	AlF ₃ (モル)	K ₂ CO ₃ (モル)
実施例13	0.675	0.05	0.775	5.1125	0.004	0.1125
比較例2	0.90	0.05	0.10	5.000	0.004	0

【0060】

【表6】

	蛍光体組成式	刺激和維持率 M ₉₀ (%)
実施例13	0.92(Ba _{0.74} Eu _{0.11} K _{0.15})Mg _{0.78} Al _{10.24} O ₁₇	102.5
比較例2	Ba _{0.90} Eu _{0.10} MgAl ₁₀ O ₁₇	97.5

【0061】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、アルミン酸塩蛍光体をペースト化し、蛍光膜を作成する過程で生ずる輝度低下を抑制し、発光効率の高いVUV発光装置の提供を可能にした。

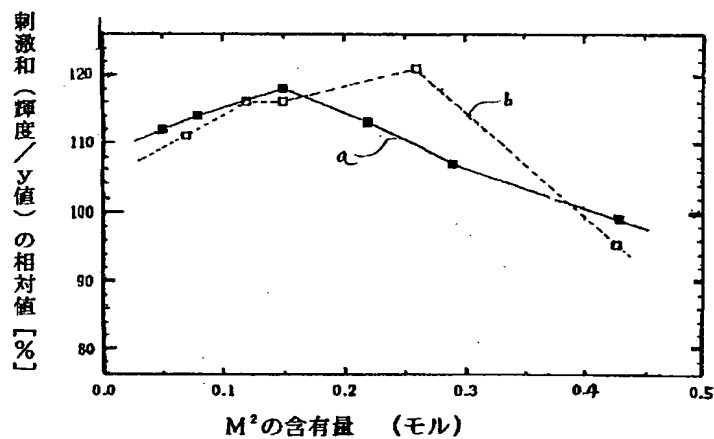
【図面の簡単な説明】

【図1】従来のアルミン酸塩蛍光体に金属元素M²を含有させた本発明の蛍光体からなる蛍光体ペースト組成物をベーキング処理して作製された蛍光膜の刺激和（輝度/y値）と蛍光体中に含有する金属元素M²の含有量との相関を示すグラフである。

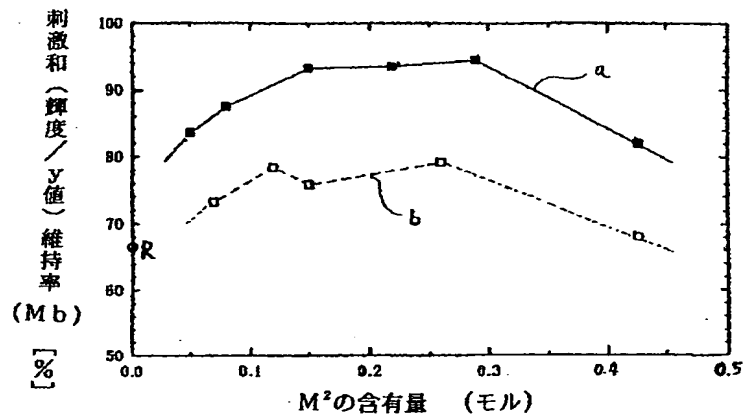
【図2】従来のアルミン酸塩蛍光体に金属元素M²を含有させた本発明の蛍光体からなる蛍光体ペースト組成物をベーキング処理して作製された蛍光膜の刺激和維持率M₉₀と蛍光体中に含有する金属元素M²の含有量との相関を示すグラフである。

【図3】従来のアルミン酸塩蛍光体及び従来のアルミン酸塩蛍光体にカリウム（K）を含有させた本発明の蛍光体からなる蛍光体ペースト組成物をベーキング処理して作製された蛍光膜の真空紫外線継続照射時における刺激和の維持率（M₁）と真空紫外線の継続照射時間との相関を示すグラフである。

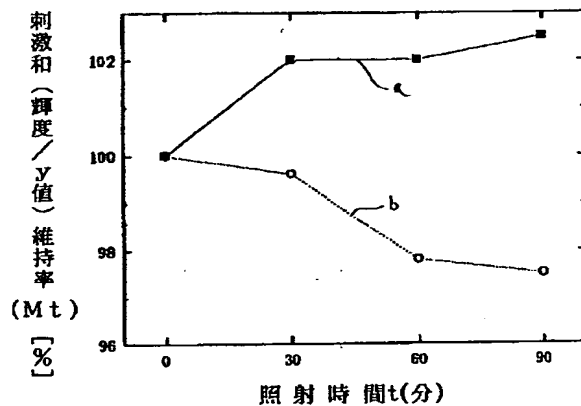
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 久宗 孝之

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オブ
トニクス株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CA04 CA07 XA11 XA12 XA13

XA19 XA20 XA30 XA38 XA39

XA56 XA64 XA82 YA25 YA63